

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-160890

(43)Date of publication of application : 20.06.1990

(51)Int.Cl.

C09K 3/10

C08L 75/04

(21)Application number : 63-093233

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 15.04.1988

(72)Inventor : TANI KOKI
TERUI YOJI

(54) URETHANE SEALANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition free from bleeding of a plasticizer and excellent in adhesiveness, elasticity, low-temperature resistance, stain resistance, etc., by incorporating a polyester plasticizer into a urethane prepolymer.

CONSTITUTION: A urethane prepolymer (e.g. a urethane prepolymer based on polypropylene glycol) is mixed with a polyester plasticizer obtained by reacting a polyether polyol preferably of the formula (wherein R is 2-4C alkylene; n is 1 to 20) (e.g. diethylene glycol) with a dibasic acid (e.g. adipic acid).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-160890

⑬ Int. Cl.³

C 09 K 3/10
C 08 L 75/04

識別記号

NGJ

庁内整理番号

D 7043-4H
7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 有 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ウレタンシーラント組成物

⑯ 特 願 昭63-93233

⑰ 出 願 昭63(1988)4月15日

⑱ 発 明 者 谷 弘 毅 神奈川県横浜市金沢区並木3丁目5番3号502

⑲ 発 明 者 照 井 要 次 千葉県千葉市朝日丘町2505番地3

⑳ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

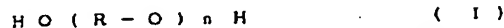
(発明の名称)

ウレタンシーラント組成物

(特許請求の範囲)

(1)ウレタンアプレポリマーに、ポリエステル系可塑剤を配合したウレタンシーラント組成物。

(2)上記可塑剤が、次の構造で表わされる化合物(1)のポリエーテルポリオールと二塩基酸から合成されるポリエステル系可塑剤を使用する特許請求の範囲第1項記載のウレタンシーラント組成物。



(Rは炭素数2～4からなるアルキレン基、nの数は1～20)

(発明の詳細な説明)

本発明は、ウレタンシーラント組成物に関するものである。更に詳しくは耐移行性の優れたウレタンシーラント組成物に関する。

ウレタンシーラントは、柔軟性を付与させるため可塑剤の併用は必要不可欠であり、ウレタンアプレポリマーに可塑剤を配合して得られるウレタンシーラントはその優れた諸性能、すなわち良好な弾性、接着性、耐寒性、耐摩耗性、耐薬品性などを生かし、目地材、接着剤、コーキング剤等として土木建築用途に広く利用されている。しかし従来のウレタンシーラントは長時間使用していると可塑剤のブリードが起きてしまう。またこのかかる問題を解決するために種々工夫が試みられているが、未だ十分な解決策は見出されていない。

(特開昭59-45382)

ウレタンシーラントは硬化後、時間の経過と共に混合された可塑剤が塗膜表面に溶出するいわゆるブリード現象を起こし易く、上記の優れた諸性能を長期間に渡って維持出来なかつたり、シーリング部分に汚れが付着する等の不都合があり未だ十分な解決策は見出されていない。

しかるに本発明者等は上記の如き問題を解消す

るため鋭意研究した。すなわち本発明は、可塑剤のブリード現象が全く起こらず、ウレタシーラントが本来有している接着性、弾性、耐摩性、耐汚染性等のすぐれた諸性質が恒久的に維持されるウレタシーラントを提供することを目的とする。

本発明のウレタシーラント組成物は、ウレタシーラントプレポリマーに、ポリエステル系可塑剤を配合した組成物である。

本発明で用いるウレタシーラントプレポリマーとは、分子内に2個以上の水酸基を有するポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類を反応させて得られるポリマーであり、ウレタン結合 $-NH\cdot CO\cdot O-$ を持ったプレポリマーである。さらにはポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類と有機ポリイソシアネートを反応させて得られる末端 NCO 基含有1~6%程度のイソシアネート基含有プレポリマーが好ましい。

レントリアミン、トリエタノールアミン、ピロガロール、ジヒドロ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、1,2-アロパンジチオール等の如き分子中に活性水素原子を少なくとも2個以上有する化合物の1種又は2種以上にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド等の1種又は2種以上を付加せしめて得られる付加重合物が用いられる。

ポリエステルポリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4又は1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-アロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-アロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタン

このプレポリマーは、さらに架橋剤を加えることもあり、加えなくても空気中の水分で反応が進みポリマーとなる。

ポリオール類としてはポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等などを例示できる。ポリエーテルポリオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4又は1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-アロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-アロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチ

ジオール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の如き分子中に少なくとも2個の水酸基を含有する化合物の1種又は2種以上とマロン酸、マイレン酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミトリメリット酸等の如く分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物の1種又は2種以上とからの縮合重合物が用いられる。

ポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4及び2,6-トリレンジイソシアネート混合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、1,

4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が用いられる。トリレンジイソシアネートや4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの粗製物やカルボンジイミド変性の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き変性物も用いられる。上記の如き有機ポリイソシアネートは単独又は2種以上の混合物としても用いられる。

次に本発明で使用する可塑剤は、ポリエステル系可塑剤であり、二塩基酸、グリコールおよび末端停止剤を反応させて得られたものである。このポリエステル系可塑剤の分子量は600~8000を使用することが多い。

このグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

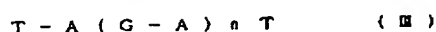
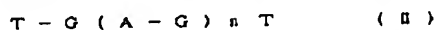
コール、テトラエチレングリコールおよびポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールおよびポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、およびポリブチレングリコールが挙げられる。さらに1,4又は1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等が挙げられる。もちろん、これらのグリコールは1種のみならず2種以上の混合物でも使用し得る。

このグリコール成分として次の構造で表わされる化合物(1)のものがより顕著なブリード防止効果があり好ましい。



(Rは炭素数2~4からなるアルキレン基、nの数は1~20)

を含有するポリエステル系可塑剤で理想的には次の一般式(II)または(III)で示される。



但し、式中Gは化合物(1)の残基、Aは二塩基酸の残基、Tはモノアルコールまたは一塩基酸の残基をそれぞれ表わす。

この顕著なブリード防止効果のあるグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールおよびポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールおよびポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、およびポリブチレングリコールが挙げられる。

上記一般式中Aにかかわる二塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族二塩基酸およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族二塩基酸またはその無水物等が挙げられる。もちろん、これらの二塩基酸は1種のみならず2種以上の混合物でも使用し得る。また、Tにかかわるモノアルコールまたは一塩基酸は、ポリエステルの末端停止剤であり、詳しくは炭素数2~22好ましくは6~18の飽和脂肪族アルコール及びベンジルアルコールまたは同じ炭素数の飽和脂肪酸または安息香酸である。このようなモノアルコールの代表的なものとしては、例えばイソヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、イソノナノール、イソデカノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、イーパル610、イーパル810(エチル社商品名)、リネポール79、リネポール911(シェル社商品名)等がある。同じく、一塩基酸としては2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ヤシ油脂肪

酸等がその代表例として挙げられる。上記一般式に於いて(Ⅱ)はTに関して二塩基酸を(Ⅲ)はTに関してモノアルコールをそれぞれ使用した場合のものである。

上記一般式(Ⅱ)(Ⅲ)中、 n は1以上の整数を表わす。

本ポリエステル系可塑剤は、エステル化反応その他の当業者に知られた種々の方法で製造される。例えば、所望の n 値を有するポリエステルを得るためにグリコール、二塩基酸および末端停止剤のモル比が重要であるが、このモル比は一様ではなく、使用するグリコール、二塩基酸および末端停止剤の種類(特にこれらの蒸気圧の相対関係)によって適当なモル比の選択が必要となる。また、反応の初期に於いてはグリコールと二塩基酸のみを例えばトルエン、キシレン等の水と共沸し得るが相溶しないような溶媒の存在下または不存在下で反応を行ない、然るべき酸価またはヒドロキシル価が得られた時点で末端停止剤を加えて反応を続けることもできる。また、この場合、該溶媒と

して末端停止剤のモノアルコールを利用することもできる。

ポリエステル生成反応は、硫酸、リン酸、塩酸、塩化亜鉛、重亜硫酸ナトリウム等の酸性触媒やジブチル錫オキサイド、テトライソプロピルチタネート、しょう酸錫、三酸化アンチモン、酸化第一銅等の金属化合物触媒等により促進されるので、通常これらの触媒の存在下、大気圧で水が留去し得る温度は加熱して始められ、水の留去が完了するかまたは本質的に完了した時点で圧力を減じ、過剰のグリコールおよび末端停止剤を除去し続ける。反応の終了時に於て圧力は通常1~15 mmHgである。

本発明で使用するポリエステル系可塑剤は、通常ウレタンプレポリマー 100重量部に対して5~100重量部特に5~80重量部配合することが好ましい。ポリエステル系可塑剤の配合量が5重量部以下では十分な可塑化効果が得られず一方100重量部以上ではシーラントの十分な接着力および弾性を得る事ができない。

本発明のポリウレタンシーラントには実用に照して通常不溶性溶剤、硬化促進用触媒が添加される。

不活性溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、エステル類、ケトン類、エーテル類など、通常用いられるものいずれでもよく、必要に応じてウレタンプレポリマー 100重量部に対して約20重量部以下の割合で配合することが好ましい。

硬化促進用触媒としては、N-アルキルベンジルアミン、N-アルキルモルホリン、N-アルキル脂肪族ポリアミン、N-アルキルピペラジン、トリエチレンジアミン、1,8-ビアザシクロ(5,4,0)ウンデセン-7およびその誘導体などのような3級アミンおよびその他の含窒素化合物、錫、鉛、亜鉛、コバルト、マンガ、鉄、水銀などの重金属のナフテン酸あるいはオクテン酸塩、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジ(フェニル水銀)ドデセニルサクシネートなどの重金属有機化合物などが挙げられ、これ

らは通常、ウレタンプレポリマー 100重量部に対して10重量部以下の割合で配合することが好ましい。

更に必要に応じてポリアルキレングリコール等の架橋剤、各種のフィラー、増粘剤、添剤、顔料等の充填剤を配合して使用することも可能である。

かかるフィラーの例としては例えば炭酸カルシウム、パーライト、酸化珪素、滑石、ひる石、けい灰石、ガラス、カーボンブラック、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

また増粘剤の例としては例えばベントナイト、樹脂コーティングしたベントナイト、金属石けん、水添ひまし油、アスベスト粉末等が挙げられる。

また添剤物の例としては例えばコールタール、頁岩タール、木タール、オイルガスター、石油タール、石油アスファルト、ピッチ類等が挙げられる。

本発明のポリウレタンシーラントとしては、上記イソシアネート含有ポリマー 100重量部に対

し、充填剤を好ましくは2～100重量部さらに好ましくは10～70重量部を配合した組成物とすることができる。

また本発明のポリウレタンシーラントの使用方式としては、例えば目的とする材料の間隙、接合部に上記シーラントを液状のまま注入して硬化させる注入法、材料の継目に原液をスプレーして硬化させるスプレー法、材料に原液を刷毛塗りして硬化させる刷毛塗法あるいは予め硬化させたシーラントをそのまままたは加工したものを取付けて間隙を充填する取付法等がある。

しかるに本発明の組成物は、可塑剤のブリード現象が全く起こらないので、ウレタシーラントが本来有している接着性、弾性、耐寒性、耐汚染性等のすぐれた諸性質が恒久的に維持されるという新規な事実を見出し本発明を完成するに至った。

本発明のポリウレタンシーラントは、例えば波板、スレート、プラスチック板、アルミニウム板、トタン等の各種建築あるいは構築物の各接合部、

て過剰アルコール分および低沸点分を除去した後、100℃に冷却してろ過し、ポリエステル系可塑剤を得た。

このポリエステル系可塑剤を使用して次の組成のポリウレタンシーラントを調整した。

ポリプロピレングリコール系ウレタン	
プレポリマー（NCO含量 2.5%）	100部
上記ポリエステル系可塑剤	30部
酸化チタン	20部
炭酸カルシウム	50部
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（触媒）	

5部

ポリプロピレングリコール（架橋剤）	15部
トルエン	20部

該シーラントについてブリードテストを行なった。

（1. 珪砂付着性）

15cm四方のスレート板に中央5cmの間隙を開けて両側に7.5cm×15cmのスレート板を接着する。出来た溝の両端に流れ止めのスポンジを施し、こ

ンクリート、陶管、ガラス等の継目、道路や床敷の継目、自動車、船舶、航空機等の乗物の接合部や継目、パイプやプレハブ建築物の各接合部等の目地材、接着材、コーキング材等として使用することができ、本発明の如く可塑剤のブリード現象が顕著に防止出来ることは産業上極めて有用である。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。「%」「部」は特に断わりのない限り重量基準である。

実施例 1

アジピン酸 312部、ジエチレングリコール 245部、2-エチルヘキサノール104部および反応触媒としてテトライソプロピルチタン0.15部を反応容器に仕込み窒素ガス気流中で攪拌下加熱を行ない生成水を連続的に留去しながら7時間を要して220℃まで昇温し、更に酸価20以下になるまでその温度に保った。次いでその温度で減圧にして酸価を低下させると共に最高1～2mmHgの減圧にし

こに上記組成のポリウレタンを流し込み硬化後、表面全体にアクリルエマルジョン塗料を塗る。その後50℃の恒温槽に放置して置き、一定時間後、珪砂をふりかけて、ブリードの程度を観察する。珪砂の付着が少ない物ほど良好。

（2. 口紙透過性）

口紙を5枚重ね、その最上部に幅2cm、厚さ1cm、長さ10cmのシーラント塗膜を形成させ、1週間後口紙の何枚目まで可塑剤がブリードしているか観察する。

（3. 汚染性）

JIS A 5758に基づいてシーラント表面のブリードによる汚染性も測定した。

（4. 接着力）

シーラント塗膜上にアルキッド樹脂を塗膜し乾燥後、セロテープを接着ついで剥離し、シーラントの接着力をテストした。

実施例 2

ジエチレングリコール 245部をポリプロピレン

グリコール（平均分子量400）924部に代えた以外は実施例1と同じ実験を行った。

実施例3

ジエチレングリコール 245部を2-*n*-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール 370部に代えた以外は実施例1と同じ実験を行った。

比較例1

ポリウレタンシーラントの組成にポリエステル系可塑剤に代ってフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）を使用した。

第1表

	実施例			比較例
	1	2	3	1
珪砂付着性 3日後 1週間後 1ヶ月後 2ヶ月後	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ △ × ×
口紅透過性 1週間後(枚)	0	0	1	4
汚染性	なし	なし	ほこりがかなり多数付着	ほこりがかなり多数付着
接着力	優 全く剥離なし	優 全く剥離なし	良 一部剥離	不良 大部分剥離

○印 全くあるいはほとんど珪砂が付着しない。

○ わずかに珪砂が付着する

△ かなり珪砂が付着する

× 珪砂が付着して全面真黒である。

以上

特許出願人 チッソ株式会社
代理人 弁理士 佐々井 剛太郎
代理人 弁理士 野中 克彦